

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

C08G 65/48, H01M 6/18, 10/40

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/29359

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

26. September 1996 (26.09.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00925

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. März 1996 (05.03.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 10 027.1

20. März 1995 (20.03.95)

DE

195 45 643.2

7. December 1995 (07.12.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE);
Brüningsstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CLAUSS, Joachim (DE/DE);
Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt (DE). DECKERS,
Gregor (DE/DE); Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt
(DE). SCHNELLER, Arnold (DE/DE); Berliner Strasse
37, D-64409 Messel (DE). WITTELER, Helmut (DE/DE);
Johannesallee 12, D-65929 Frankfurt (DE).(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent
(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTES AND PROCESS FOR THEIR PRODUCTION

(54) Bezeichnung: POLYMERELEKTROLYTE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract

Sulphonated aromatic polyether ketone of general formula (II) [Ar-O-Ar'-CO-Ar'-O-Ar-CO-Ar''-CO-] in which 1 to 100 % of the O-phenylene-CO units are substituted by an SO₃M group and sulphonated and unsulphonated O-phenylene-CO units are in any sequence and the radicals Ar, Ar' and Ar'' are mutually independently possibly substituted 1,2, 1,3 or 1,4-phenylene rings and M, taking account of the ionic valencies, stands for one or more elements selected from the group H, NR₄⁺, with R = H, C₁-C₄ alkyl, or an alkaline or alkaline earth metal or a metal from the 8th sub-group, preferably H, NR₄⁺, Li, Na, K, Ca, Mg, Fe and Pt.

(57) Zusammenfassung

Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon der allgemeinen Formel (II) [Ar-O-Ar'-CO-Ar'-O-Ar-CO-Ar''-CO-], bei dem 1 % bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO₃M-Gruppe substituiert sind und sulfonierte sowie unsulfonierte O-Phenylen-CO-Einheiten in beliebiger Reihenfolge zueinander stehen und die Reste Ar, Ar' und Ar'' unabhängig voneinander, gegebenenfalls substituierte, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylenringe darstellen und M, unter Berücksichtigung der ionischen Wertigkeiten, für eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der folgenden Gruppe: H, NR₄⁺, mit R = H, C₁-C₄-Alkyl-, oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der 8. Nebengruppe, vorzugsweise für H, NR₄⁺, Li, Na, K, Ca, Mg, Fe und Pt, steht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
| AT | Österreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | LI | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LX | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estland | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Mauritanien | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | |

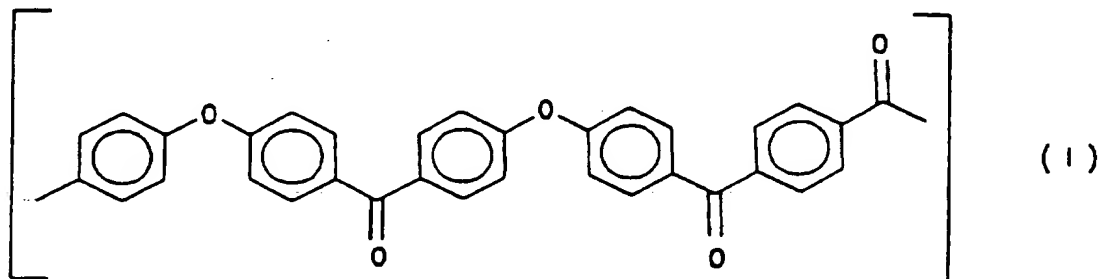
Beschreibung

Polymerelektrolyte und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft Polymerelektrolyte, die aus einem sulfonierten aromatischen Polyetherketon bestehen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, Verwendung dieser Polymerelektrolyte sowie Lösungen dieser Polymerelektrolyte und Verwendung derselben.

Sulfonierte Polyetherketone stellen Kationen-Ionenaustauscher dar. Sie sind nützlich als Membranmaterialien, z.B. zur Ultrafiltration, zur Entsalzung und zur Entfernung von Mikroorganismen, da sie in vielen Fällen auch in Gegenwart von Wasser mechanisch beständig sind. Sulfonierte Polyetherketone sind protonen- und kationenleitende Materialien, die nützlich sind zur Elektrodialyse oder als Bestandteil von elektrochemischen Zellen.

Ausgangsmaterial ist das aromatische Polyetherketon wie in Formel (I) angegeben. Das Polymere ist unter der Bezeichnung Ultrapek im Handel verfügbar.



Polyetherketone sind leicht zugänglich. Sie lassen sich prinzipiell durch eine elektrophile Polykondensation nach Friedel-Crafts aufbauen, wobei ein entsprechendes aromatisches Bissäuredihalogenid mit einem aromatischen Ether umgesetzt wird. Diese Möglichkeit ist z.B. in US-3 065 205, GB-971 227, US-3 441 538, GB-1 387 303, WO 84-03 891 und in dem Aufsatz von

Iwakura, Y., Uno, K. und Tahiguchi, T.J., Polym. Sci., Pat. A-1, 6, 3345 (1968), dargestellt. Daneben kann man die Etherketone durch nucleophile aromatische Substitution gewinnen. Hierzu wird ein entsprechendes aromatisches Bisdiol mit einem aromatischen Bishalogenketon umgesetzt, wie es z.B. in: R.A., Clendinning, A.G. Farnham, W.F. Hall, R.N. Johnson and C.N. Merriam, J. Polym. Sci. A1, 5, 2375, (1967), GB-1 177 183, GB-1 141 421, EP-O 001 879, US 4 108 837, US 4 175 175, T.E. Attwood, A.B. Newton, J.B. Rose, Br. Polym. Journ., 4, 391, (1972); T.E. Attwood, P.C. Dawson, J.L. Freemann, L.R.J. Hoy, J.B. Rose, P.A. Staniland, Polymer, 22, 1096, (1981) beschrieben wird.

Die Herstellung von sulfonierten Polyetherketonen aus einigen dieser Polyetherketone wird beschrieben in EP-A- 008 895, EP-A- 041 780 und EP-A-575 807.

Gemäß EP-A- 008 895 wird das zu sulfonierende Polymer bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 98 Gew.-% suspendiert. Der Löseprozeß und die Sulfonierung laufen gleichzeitig ab, wobei allmählich eine sehr viskose Lösung erhalten wird. Diese Lösung wird entweder sich selbst überlassen oder bei gleicher Temperatur mit Schwefelsäure gleicher Konzentration verdünnt. Die Reaktion verläuft sehr langsam. Erst nach 10 Wochen waren ca. 90 % der sulfonierbaren Phenylen-Einheiten sulfoniert. In den eingesetzten Etherketonen betrug das Zahlenverhältnis von Etherbrücken zu CO-Brücken etwa 2:1. Nach Angaben der Autoren werden unter diesen Bedingungen nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoniert.

Nach dem Verfahren gemäß EP-A-041780 werden bei erhöhter Temperatur aromatische Polyetherketone, die Copolymere darstellen, sulfoniert. Nur ein Teil der Monomereinheiten (A) ist der Sulfonierung zugänglich, während Monomereinheiten (B) nicht sulfoniert werden. Durch das Verhältnis A/B läßt sich so der Sulfonierungsgrad steuern. Jedoch bleiben auch hier die

Reaktionsbedingungen während des Löseprozesses und danach unverändert. Entsprechende Homopolymere (A) würden unter den angegebenen Bedingungen zu hoch sulfoniert sein und damit zu wasserlöslichen Verbindungen führen. Da hier die Sulfonierung bereits während des Auflöseprozesses des Polymeren stattfindet, ist es schwierig, den Sulfonierungsgrad zu kontrollieren und niedrig sulfonierte Produkte zu erhalten. Nach Angaben der Autoren werden unter diesen Bedingungen nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoniert.

Bei dem in EP-A- 575 807 offenbarten Verfahren wird das zu sulfonierende Polymer bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 94 bis 97 Gew.-% suspendiert. Der Löseprozeß und eine teilweise Sulfonierung des Polymers laufen gleichzeitig ab, wobei allmählich eine viskose Lösung erhalten wird. Die Lösung wird mit einem sulfonierenden Agens versetzt bis die Schwefelsäurekonzentration 98 bis 99,9 Gew.-% beträgt. Die Lösung verbleibt bis der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist und wird dann aufgearbeitet. Unter diesen Bedingungen werden nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoniert, während O-Phenylen-CO-Einheiten nicht angegriffen werden. Dies wird auch von Daoust et al. (Polymer, vol. 35(25), 5491-5497 (1994)) bestätigt, wobei der Sulfonierungsprozeß beschränkt ist auf eine Sulfonsäuregruppe pro Wiederholungseinheit und auf eine der vier äquivalenten Positionen des von zwei Ethereinheiten umgebenen Phenylenrings. Die anderen beiden Phenylenringe werden nach Daoust von der benachbarten Ketoneinheit so stark deaktiviert, daß hier keine Sulfonierung stattfindet.

Bei der Sulfonierung von Polyetherketonen unter Verwendung von Chlorsulfonsäure oder einem SO_3 /Triethylphosphat-Komplex wird ein hoher Grad an Vernetzung sowie Zersetzung der Polymerhauptkette beobachtet (Marvel et al., Journal of Polymer Science, Polymer Chem. Edition, vol. 23, 2205-2223, (1985) und Bishop et al., Macromolecules, vol. 18, 86-93 (1985)).

Bei den im Stand der Technik bekannten Verfahren werden von den

eingesetzten Polyetherketonen immer nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoniert, während O-Phenylen-CO-Einheiten und CO-Phenylen-CO-Einheiten nicht oder nur zu einem verschwindend geringen Anteil sulfoniert werden oder bei Anwendung drastischerer Bedingungen eine Zerstörung der Polymerhauptkette erfolgt.

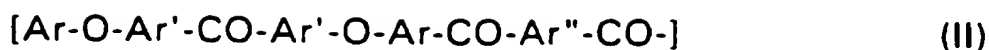
Polymere, die keine O-Phenylen-O-Einheiten aufweisen, beispielsweise solche der Formel (I), lassen sich nicht oder nicht in signifikantem Umfang sulfonieren. Die bei Anwendung härterer Reaktionsbedingungen erhaltenen Produkte sind in den herkömmlichen Lösemitteln unlöslich und können daher über Lösung nicht oder nur sehr schwer weiterverarbeitet werden.

Nach dem im Stand der Technik bekannten Verfahren war es daher nicht zu erwarten, daß Polymere, die keine O-Phenylen-O-Einheiten sondern nur O-Phenylen-CO-Einheiten und CO-Phenylen-CO-Einheiten besitzen, sulfoniert werden können. Ebenfalls war nach dem Stand der Technik nicht zu erwarten, daß die erhaltenen sulfonierten Produkte sich in herkömmlichen Lösemitteln lösen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein schonendes und kontrollierbares Verfahren zur Sulfonierung von Polyetherketonen bereitzustellen, mit dem sich auch O-Phenylen-CO-Einheiten sulfonieren lassen, und auf diese Weise neue sulfonierte Polyetherketone zu gewinnen. Weitere Aufgabe ist es, Lösungen dieser Polymere herzustellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß es entgegen der in Literatur dominierenden Meinung möglich ist, Polymere gut und kontrollierbar auch an O-Phenylen-CO-Einheiten zu sulfonieren, wobei die erhaltenen Produkte ab einem gewissen Sulfonierungsgrad sogar löslich sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein sulfoniertes aromatisches Polyetherketon der allgemeinen Formel (II)



bei dem 1 % bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO_3M -Gruppe substituiert sind und sulfonierte sowie unsulfonierte O-Phenylen-CO-Einheiten in beliebiger Reihenfolge zueinander stehen können.

Die Reste Ar, Ar' und Ar'' stehen unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituierte 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylenringe.

M steht, unter Berücksichtigung der ionischen Wertigkeiten, für eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der folgenden Gruppe: H, NR_4^+ , mit R = H, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$, oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der 8.

Nebengruppe, vorzugsweise für H, NR_4^+ , Li, Na, K, Ca, Mg, Fe und Pt.

Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser sulfonierten Polyetherketone, Polymerelektrolytlösungen enthaltend Polymere der Formel (II) sowie die Verwendung derartiger Polymerelektrolytlösungen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können aromatische Polyetherketone, insbesondere auch solche, die keine O-Phenylen-O-Einheiten besitzen, auch an den O-Phenylen-CO-Einheiten sulfoniert werden.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein entsprechendes unsulfoniertes aromatisches Polyetherketon der Formel (II) in Schwefelsäure von 94 bis 98 Gew.-%, insbesondere 94 bis 97 Gew.-%, löst, man die erhaltenen Lösung mit einem sulfonierenden Agens versetzt, bis die Schwefelsäurekonzentration 98 bis 100 Gew.-% oder bis die Oleumkonzentration 0.01 bis 15 Gew.-% SO_3 beträgt und man den Reaktionsansatz aufarbeitet, sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist.

Vorzugsweise wird das aromatische Polyetherketon in Schwefelsäure unter schonenden Bedingungen gelöst, d.h. unter Bedingungen, bei denen eine

Sulfonierung weitgehend unterdrückt wird, bzw. es noch nicht zu einer Sulfonierung kommt. Vorzugsweise beträgt die Konzentration der zum Auflösen verwendeten Schwefelsäure 94 bis 97 Gew.-%. Die Lösetemperatur wird so niedrig wie möglich gewählt, um ein Einsetzen der Sulfonierungsreaktion in diesem Stadium weitgehend zu vermeiden. Im allgemeinen liegt die Lösetemperatur zwischen 10 und 80 °C, insbesondere zwischen 20 und 70 °C, vorzugsweise zwischen 30 und 60 °C.

Für das Polyetherketon der Formel (I) wird nach eigenen Untersuchungen nach dem Lösevorgang bei maximal 80°C und nach 24 h bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 95 bis 97 Gew.-% ein Sulfonierungsgrad von weniger als 12 mol-% bezogen auf eine Wiederholeinheit beobachtet. Die Sulfonierungstemperatur liegt hier vorzugsweise im Bereich von 50 bis 100°C.

Bevorzugt sind Lösebedingungen, die zu einem Sulfonierungsgrad von maximal 35 % bezogen auf eine Wiederholeinheit führen. Während des Lösevorgangs ist eine Sulfonierung der Hauptkette weitgehend unterdrückt. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, daß während des Lösevorgangs kein Abbau eintritt.

Als sulfonierendes Agens, das zur Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration und zur Sulfonierung dient, werden vorzugsweise rauchende Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure und Schwefeltrioxid eingesetzt.

Nach dem Lösevorgang wird die Konzentration der Schwefelsäure, z.B. durch Zugabe von Oleum, erhöht bis die Schwefelsäurekonzentration 98 bis 100 Gew.-% oder bis die Oleumkonzentration 0.01 bis 15 Gew.-% SO_3 beträgt, insbesondere bis die Schwefelsäurekonzentration 99 bis 100 Gew.-% oder bis die Oleumkonzentration 0.01 bis 5 Gew.-% SO_3 beträgt, vorzugsweise bis die Oleumkonzentration 0.01 bis 1 Gew.-% SO_3 beträgt.

Die Reaktionstemperatur bei der eigentlichen Sulfonierung kann höher oder auch niedriger liegen als beim Löseprozeß. Im allgemeinen sulfoniert man bei Temperaturen im Bereich von 10 und 100 °C, insbesondere 30 und 90 °C, vorzugsweise im Bereich von 50 und 70 °C. Sowohl eine Temperaturerhöhung als auch eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirken eine Erhöhung des Sulfonierungsgrads des Polymers. Typische Reaktionszeiten liegen im Bereich von 45 Minuten und 24 Stunden, insbesondere 1 und 8 Stunden, vorzugsweise im Bereich von 1 und 4 Stunden. Untersuchungen haben gezeigt, daß während der Sulfonierungsreaktion nur in sehr geringem Maße ein Abbau der Polymerhauptkette eintritt.

Sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist, wird die Reaktion abgebrochen und das Polymer z.B. im wäßrigen Milieu ausgefällt, isoliert und getrocknet. Das beschriebene Verfahren ergibt Sulfonierungsprodukte, die sich ab einem bestimmten Sulfonierungsgrad in herkömmlichen Lösemitteln, wie z.B. NMP oder DMSO, lösen lassen.

Die Sulfonsäuregruppen (SO_3H) können nach der Sulfonierung mit den bekannten Verfahren in ihre Salzform (SO_3M) überführt werden.

Der Vorteil der sulfonierten O-Phenylen-CO-Einheiten im Vergleich zu sulfonierten O-Phenylen-O-Einheiten in herkömmlichen Polymeren liegt unter anderem in der besseren hydrolytischen Stabilität der SO_3M -Gruppen. In wäßriger Umgebung und bei erhöhten Temperaturen kann Desulfonierung der sulfonierten Polyetherketone auftreten. Es ist bekannt, daß das Maß der hydrolytischen Desulfonierung von dem Elektronenreichtum der aromatischen Ringe abhängt. Im allgemeinen gilt, daß je einfacher sich eine aromatische Einheit sulfonieren läßt, desto einfacher läßt sie sich auch desulfonieren.

Beim Einsatz von sulfonierten Polymeren im wäßrigen Medium ist es unabdingbar, daß die Eigenschaften des sulfonierten Polymers konstant bleiben. Bei solchen Anwendungen ist es daher vorteilhaft ein sulfoniertes

Polyetherketon zu verwenden, das Desulfonierung nicht oder nur zu einem geringem Umfang zuläßt. Ein Polymer, dessen Sulfonsäuregruppen zu einem möglichst hohem Grade an O-Phenylen-CO-Einheiten lokalisiert sind, ist demnach in solchen Fällen insbesondere geeignet.

Das beschriebene Verfahren ergibt Sulfonierungsprodukte, die sich ab einem bestimmten Sulfonierungsgrad in herkömmlichen Lösemitteln, wie z.B. N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Dimethylsulfoxid (DMSO), lösen lassen. Die auf diese Weise hergestellten Polymerelektrolytlösungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens 1 Gew.% Polyetherketone der Formel (II) und als Hauptbestandteil aprotische dipolare Lösemittel, wie z.B. NMP oder DMSO.

Je nach weiterem Verwendungszweck der Polymerelektrolytlösung kann diese gegebenenfalls ein weiteres unsulfoniertes Polymer oder auch geringe Anteile von Hilfsstoffen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polymerelektrolytlösungen eignen sich insbesondere zur Herstellung von asymmetrischen Membranen, zum Beispiel für die Nano-, Ultra- oder Mikrofiltration sowie zur Herstellung von dichten Filmen mit einer Dicke im Bereich von 5 μm bis 1mm.

Eine besonders wichtige Rolle kommt den erfindungsgemäßen Polymerelektrolytlösungen bei der Herstellung eines besonders intensiven Kontaktes zwischen zwei Polymerelektrolytoberflächen zu. Eine poröse oder rauhe Oberfläche kann so z.B. nach Kontaktieren der Lösung mit einem Fällungsmittel erzielt werden.

Beispiele:

In einer Vierhals-Rührapparatur mit Tropftrichter und Ölbad wurde 96%ige konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt und Polyetherketon der Formel (I) gelöst. Danach wurde Oleum (Gehalt 20 % SO_3) zutitriert, bis ein sulfonierendes Gemisch erreicht wurde mit Oleumkonzentrationen von 0,1 bis 0,7 Gew.-% SO_3 .

Anschließend wurde die Mischung auf Reaktionstemperatur gebracht, um eine kontrollierte Sulfonierung zu gewährleisten. Nach Erreichen des gewünschten Sulfonierungsgrades wurde die Reaktion gestoppt und das Produkt isoliert. Die Charakterisierung des Produktes erfolgt mittels Viskosimetrie, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse.

Die Versuche in Tabelle 1 wurden mit einem Homopolymeren der allgemeinen Formel (I) durchgeführt. In der Tabelle werden folgende Abkürzungen benutzt:

- NR Versuchsnummer
 LT Lösetemperatur in °C
 PK Polymerkonzentration in Gew.-%
 LZ Lösezeit in min
 RK Reaktionskonzentration von Oleum in Gew.-% SO_3
 RT Reaktionstemperatur in °C (Sulfonierungstemperatur)
 RZ Reaktionszeit in min
 SG Sulfonierungsgrad
 in mol-% bezogen auf eine Wiederholungseinheit
 IV inhärente Viskosität in dl/g
 gemessen in konz. H_2SO_4 bei 25 °C.

Tabelle 1:

| NR | PK | LT | LZ | RK | RT | RZ | SG | IV |
|----|-----|----|----|-----|----|----|------|------|
| 1 | 6,7 | 50 | 60 | 0,4 | 60 | 0 | 5,8 | 0,93 |
| 2 | 6,7 | 50 | 60 | 0,4 | 60 | 30 | 22,0 | 0,90 |
| 3 | 6,7 | 50 | 60 | 0,4 | 60 | 60 | 35,3 | 0,87 |

| NR | PK | LT | LZ | RK | RT | RZ | SG | IV |
|----|-----|----|----|-----|----|-----|-------|------|
| 4 | 6,7 | 50 | 60 | 0,4 | 60 | 90 | 44,1 | 0,85 |
| 5 | 6,7 | 50 | 60 | 0,4 | 60 | 120 | 51,4 | 0,84 |
| 6 | 6,7 | 50 | 60 | 0,4 | 60 | 150 | 59,6 | 0,82 |
| 7 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 50 | 0 | 9,0 | 1,01 |
| 8 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 50 | 30 | 18,5 | 0,96 |
| 9 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 50 | 60 | 27,4 | 0,93 |
| 10 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 50 | 120 | 44,6 | 0,91 |
| 11 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 50 | 180 | 56,8 | 0,89 |
| 12 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 50 | 240 | 65,1 | 0,84 |
| 13 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 50 | 360 | 81,0 | 0,81 |
| 14 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 50 | 460 | 96,0 | 0,76 |
| 15 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 50 | 525 | 104,0 | 0,74 |
| 16 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 70 | 0 | 6,6 | 0,94 |
| 17 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 70 | 60 | 99,9 | 0,79 |
| 18 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 70 | 120 | 152,2 | 0,71 |
| 19 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 70 | 180 | 188,2 | 0,62 |
| 20 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 70 | 240 | 213,8 | 0,58 |
| 21 | 6,7 | 50 | 60 | 0,7 | 70 | 320 | 229,8 | 0,55 |
| 22 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 50 | 0 | 3,0 | 1,02 |
| 23 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 50 | 60 | 5,3 | 0,97 |
| 24 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 50 | 120 | 9,7 | 0,94 |
| 25 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 50 | 180 | 14,1 | 0,91 |
| 26 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 50 | 240 | 17,8 | 0,89 |
| 27 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 50 | 300 | 22,3 | 0,88 |
| 28 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 50 | 435 | 28,2 | 0,84 |
| 29 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 70 | 0 | 6,3 | 0,91 |
| 30 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 70 | 30 | 37,3 | 0,87 |
| 31 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 70 | 60 | 43,8 | 0,85 |
| 32 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 70 | 120 | 52,9 | 0,82 |

| NR | PK | LT | LZ | RK | RT | RZ | SG | IV |
|----|-----|----|----|-----|----|-----|------|------|
| 33 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 70 | 180 | 59,0 | 0,79 |
| 34 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 70 | 330 | 81,8 | 0,74 |
| 35 | 6,7 | 50 | 60 | 0,1 | 70 | 390 | 86,3 | 0,70 |

Patentansprüche:

1. Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon der allgemeinen Formel (II)



bei dem 1 % bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO_3M -Gruppe substituiert sind und sulfonierte sowie unsulfonierte O-Phenylen-CO-Einheiten in beliebiger Reihenfolge zueinander stehen und die Reste Ar, Ar' und Ar'' unabhängig voneinander, gegebenenfalls substituierte, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylenringe darstellen und M, unter Berücksichtigung der ionischen Wertigkeiten, für eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der folgenden Gruppe: H, NR_4^+ , mit R = H, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$, oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der 8. Nebengruppe, vorzugsweise für H, NR_4^+ , Li, Na, K, Ca, Mg, Fe und Pt, steht.

2. Verfahren zur Herstellung eines Polyetherketons der allgemeinen Formel (II), wobei Ar, Ar' und Ar'' die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, durch Lösen des entsprechenden unsulfonierten Polyetherketons der Formel (II) in Schwefelsäure von 94 bis 97 Gew.-%, versetzen der so erhaltenen Lösung bei einer geeigneten Temperatur mit einem sulfonierenden Agens und Aufarbeitung des Reaktionsansatzes sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist und gegebenenfalls Überführung der Sulfonsäuregruppen in ihre Salzform.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösetemperatur im Bereich von 10 bis 80°C liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonierungstemperatur im Bereich von 10 bis 100°C liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach Zugabe des sulfonierenden Agens die Temperatur der Lösung mindestens 30° C beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfonierungsagens Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure, Schwefeltrioxid oder Mischungen dieser Verbindungen verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schwefelsäure gelöste Polyetherketon mit Oleum versetzt, bis die Schwefelsäure-Konzentration 98 bis 100 Gew.-% oder die Oleumkonzentration 0.01 bis 15 Gew.-% SO₃ beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyetherketon der Formel (I) in Schwefelsäure von 95 bis 97 Gew.-% bei maximal 80° C löst und bei Temperaturen von 50 bis 100° C sulfoniert.
9. Verfahren zur Herstellung eines sulfonierten Polyetherketons durch Lösen des Polyetherketons in Schwefelsäure von 94 bis 97% Gew.-%, Sulfonieren des Polyetherketons in Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure oder Mischungen hieraus und Aufarbeitung des Reaktionsansatzes sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO₃M-Gruppe substituiert sind.
10. Polymerelektrolytlösung enthaltend ein sulfoniertes aromatisches Polyetherketon nach Formel (II).
11. Polymerelektrolytlösung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie zu mindestens 1 Gew.-% sulfonierte Polyetherketone der Formel (II) enthalten.
12. Polymerelektrolytlösung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hauptbestandteil aprotische dipolare Lösemittel, wie z.B. N-Methylpyrroli-

don oder Dimethylsulfoxid, enthält.

13. Polymerelektrolytlösung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein weiteres, gegebenenfalls unsulfoniertes Polymer und gegebenenfalls geringe Anteile von Hilfsstoffen enthält.
14. Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach Ansprüchen 10 bis 13 zur Herstellung von asymmetrischen Membranen, zum Beispiel für die Nano-, Ultra- oder Mikrofiltration.
15. Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach Ansprüchen 10 bis 13 zur Herstellung von dichten Filmen.
16. Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach Ansprüchen 10 bis 13 zur Erreichung eines besonders intensiven Kontaktes zwischen zwei Polymerelektrolytoberflächen.
17. Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach Ansprüchen 10 bis 13 zur Erreichung einer porösen oder rauen Oberfläche nach Kontaktieren der Lösung mit einem Fällungsmittel.
18. Verwendung eines Polymers nach Anspruch 1 zur Herstellung einer Polymerelektrolytlösung und /oder zur Herstellung eines Polymerfilms.
19. Verwendung eines Polymers nach Anspruch 1 und/oder 18 in elektrochemischen Zellen.
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Zelle eine Brennstoffzelle oder ein Elektrolyseur ist.
21. Filme mit einer Dicke 5 μm bis 1 mm, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Polyetherketon nach Anspruch 1 enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.

PCT/EP 96/00925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G65/48 H01M6/18 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | EP,A,0 575 807 (HOECHST AG) 29 December 1993 cited in the application see claim 1; table 1 see page 6, line 55 - page 7, line 3 --- | 1-11, 18-20 |
| A | INT. J. HYDROGEN ENERGY, vol. 18, no. 08, 1993, G.B., pages 641-646, XP002007198 LINKOUS C.A.: "Development of solid polymer electrolytes" see table 3 see page 645, column 1, line 8 see page 645, column 2, line 11 - line 13 --- -/-- | 1-11, 18-20 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July 1996

Date of mailing of the international search report

29.07.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/00925

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | JOURNAL OF POLYMER SCIENCE , vol. 23, 1985, pages 2205-2223, XP002008124 LITTER M.I. ET AL: "Polyaromatic ether-ketones and polyaromatic ether-ketone sulfonamides " see page 2221, paragraph 2 --- | 1 |
| A | US,A,5 089 192 (COSTA L.C.) 18 February 1992 see example 3 --- | 1-9 |
| A | EP,A,0 574 791 (HOECHST AG) 22 December 1993 see claim 1 --- | 1,18 |
| A | EP,A,0 337 626 (PCI MEMBRANE SYSTEMS LTD.) 18 October 1989 see claims 1,7,8 --- | 1,12,13 |
| A | EP,A,0 604 881 (HOECHST AG) 6 July 1994 see claims 1,10 ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/00925

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|
| EP-A-0575807 | 29-12-93 | CA-A- 2098159 JP-A- 6049202 US-A- 5362836 | 12-12-93 22-02-94 08-11-94 |
| US-A-5089192 | 18-02-92 | NONE | |
| EP-A-0574791 | 22-12-93 | CA-A- 2098238 JP-A- 6093114 US-A- 5438082 | 14-12-93 05-04-94 01-08-95 |
| EP-A-0337626 | 18-10-89 | GB-A- 2216134 AU-B- 3171489 | 04-10-89 05-10-89 |
| EP-A-0604881 | 06-07-94 | JP-A- 6263980 US-A- 5510424 | 20-09-94 23-04-96 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PLT/EP 96/00925

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08G65/48 H01M6/18 H01M10/40

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A | EP,A,0 575 807 (HOECHST AG) 29.Dezember 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Tabelle 1 siehe Seite 6, Zeile 55 - Seite 7, Zeile 3 --- | 1-11, 18-20 |
| A | INT. J. HYDROGEN ENERGY , Bd. 18, Nr. 08, 1993, G.B., Seiten 641-646, XP002007198 LINKOUS C.A.: "Development of solid polymer electrolytes" siehe Tabelle 3 siehe Seite 645, Spalte 1, Zeile 8 siehe Seite 645, Spalte 2, Zeile 11 - Zeile 13 --- -/-- | 1-11, 18-20 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juli 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. 07. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A | JOURNAL OF POLYMER SCIENCE , Bd. 23, 1985, Seiten 2205-2223, XP002008124 LITTER M.I. ET AL: "Polyaromatic ether-ketones and polyaromatic ether-ketone sulfonamides " siehe Seite 2221, Absatz 2 --- | 1 |
| A | US,A,5 089 192 (COSTA L.C.) 18.Februar 1992 siehe Beispiel 3 --- | 1-9 |
| A | EP,A,0 574 791 (HOECHST AG) 22.Dezember 1993 siehe Anspruch 1 --- | 1,18 |
| A | EP,A,0 337 626 (PCI MEMBRANE SYSTEMS LTD.) 18.Oktober 1989 siehe Ansprüche 1,7,8 --- | 1,12,13 |
| A | EP,A,0 604 881 (HOECHST AG) 6.Juli 1994 siehe Ansprüche 1,10 ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00925

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0575807 | 29-12-93 | CA-A- 2098159 | 12-12-93 |
| | | JP-A- 6049202 | 22-02-94 |
| | | US-A- 5362836 | 08-11-94 |
| US-A-5089192 | 18-02-92 | KEINE | |
| EP-A-0574791 | 22-12-93 | CA-A- 2098238 | 14-12-93 |
| | | JP-A- 6093114 | 05-04-94 |
| | | US-A- 5438082 | 01-08-95 |
| EP-A-0337626 | 18-10-89 | GB-A- 2216134 | 04-10-89 |
| | | AU-B- 3171489 | 05-10-89 |
| EP-A-0604881 | 06-07-94 | JP-A- 6263980 | 20-09-94 |
| | | US-A- 5510424 | 23-04-96 |